

21.12.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年11月17日

出願番号
Application Number: 特願2003-386694

[ST. 10/C]: [JP 2003-386694]

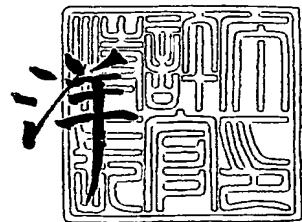
出願人
Applicant(s): 独立行政法人産業技術総合研究所



2004年11月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 324-03626
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 4/02
【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所
つくばセンター内
【氏名】 周 豪慎
【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所
つくばセンター内
【氏名】 本間 格
【特許出願人】
【識別番号】 301021533
【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所
【代表者】 吉川 弘之
【電話番号】 029-861-3280
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

規則的に配列したメソ細孔を有する三次元構造を備えていることを特徴とするナノサイズ微結晶酸化物－ガラス複合メソポーラス粉末又は薄膜。

【請求項 2】

六方（ヘキサゴナル）又は立方（キュービック）型の三次元構造を備えていることを特徴とするナノサイズ微結晶酸化物－ガラス複合メソポーラス粉末又は薄膜。

【請求項 3】

ポーラス構造のフレームワークの中に、均一なナノサイズ微結晶酸化物を備えていることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のナノサイズ微結晶酸化物－ガラス複合メソポーラス粉末又は薄膜。

【請求項 4】

50から400m² / g 範囲の高い比表面積を備えていることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のナノサイズ微結晶酸化物－ガラス複合メソポーラス粉末又は薄膜。

【請求項 5】

ブロック高分子又は界面活性化剤を鋳型とし、金属アルコキシド又は金属の塩化物、P0(0C₂H₅)₃又はSi(OC₂H₅)₄ (TEOS) の水溶液又はこれらをエターノール等のアルコールに溶かした溶液に、塩酸 (HCl) を加える工程、ソルゲル法によってガラス相の金属酸化物－無機酸化物複合メソストラクチャ構造を有する粉末を製造する工程、室温～90° Cで熟成させゲル化させる工程、これを空気中350-400° Cで加熱処理することによってブロック高分子又は界面活性化剤を除去しガラス相の金属酸化物－ガラス相複合メソポーラス粉末を製造する工程、更にこれを400-700° Cで熱処理することによってガラス相の金属酸化物を微結晶に相転移させることからなることを特徴とするナノサイズ微結晶酸化物－ガラス複合メソポーラス粉末又は薄膜の製造方法。

【請求項 6】

ブロック高分子又は界面活性化剤を鋳型とし、金属アルコキシド又は金属の塩化物、P0(0C₂H₅)₃又はSi(OC₂H₅)₄ (TEOS) の水溶液又はこれらをエターノール等のアルコールに溶かした溶液に、塩酸 (HCl) を加え、pHを調整しながら加水分解を行ってゾル溶液とする工程、基板に該ゾル溶液を滴下し、基板を高速回転させ、溶剤を蒸発させ、ゲル化させることにより基板上に、ガラス相の金属酸化物－無機酸化物－ブロック高分子（又は界面活性化剤）複合メソストラクチャ構造を有する薄膜を形成する工程、室温～90° Cで熟成させゲル化させる工程、これを空気中350-400° Cで加熱処理することによってブロック高分子又は界面活性化剤を除去しガラス相の金属酸化物－ガラス相複合メソポーラス薄膜を形成する工程、更にこれを400-700° Cで熱処理することによってガラス相の金属酸化物を微結晶に相転移させることからなることを特徴とするナノサイズ微結晶酸化物－ガラス複合メソポーラス薄膜の製造方法。

【請求項 7】

安定なガラス相の無機酸化物が、SiO₂、P₂O₅又はB₂O₃であることを特徴とする請求項 5 又は 6 記載のナノサイズ微結晶酸化物－ガラス複合メソポーラス粉末又は薄膜の製造方法。

【請求項 8】

合成段階でMnO₂、NiO、Fe₂O₃、CuO、Li₂O、WO₃、SnO₂などの異種金属酸化物を微量添加し、多元ガラス相を有するナノサイズ微結晶酸化物－無機酸化物のガラス相－異種金属酸化物（-MnO₂、-NiO、-Fe₂O₃、-CuO、-Li₂O、-WO₃、-SnO₂など）からなることを特徴とする請求項 5～7 のいずれかに記載のメソポーラス粉末又は薄膜の製造方法。

【請求項 9】

金属アルコキシド又は金属の塩化物が、Ti(OC₃H₇)₃、Zr(OC₄H₉)₄、NbCl₅、LiCl、NiCl₂、FeCl₃、CuCl₂、MnCl₂、SnCl₄又はWC₁₅であることを特徴とする請求項 5～8 のいずれかに記載のナノサイズ微結晶酸化物－ガラス複合メソポーラス粉末又は薄膜の製造方法。

【請求項 10】

請求項 5～9 によって製造されたナノサイズ微結晶酸化物－ガラス複合メソポーラス粉

末又は薄膜を用いることを特徴とするリチウム電池又はリチウムインタカレーション電気デバイス、光触媒デバイス、太陽電池、エネルギー貯蔵デバイス。

【書類名】明細書

【発明の名称】ナノサイズ微結晶酸化物—ガラス複合メソポーラス粉末又は薄膜及びその製造法並びに同粉末又は薄膜を用いる各種デバイス

【技術分野】

【0001】

本発明は、規則正しく整列したメソ細孔を有する三次元構造を備え、ポーラス構造のフレームワークの中にナノサイズ微結晶金属酸化物—ガラス有する複合メソポーラス粉末又は薄膜及びその製造法並びにリチウム電池又はリチウムインタカレーション電気デバイス、光触媒デバイス、太陽電池、エネルギー貯蔵デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

金属酸化物メソポーラス材料は、三次元的に規則正しく整列したナノサイズ細孔や、高比表面積などを有することで、電子材料、触媒材料、機能性セラミックス材料、電極材料への応用が期待されているが、フレームワークの中の金属酸化物はアモルファスなので、結晶に属した機能を引き出せないのが現状である。

また、世界中のグループが、色々な方法を試しているが、ナノオーダーのフレームワークの中で金属酸化物を結晶成長させた場合に、三次元的に規則正しく整列したナノ構造が潰されてしまうので、今まで成功した例がない。

【0003】

表面活性剤を鋳型としてMCM41（ヘキサゴナル）やMCM48（キューピック）のメソポーラスシリカ（ SiO_2 ）粉末の合成が成功されている（文献1、2参照）。しかし、それ以上の技術的進展がないのが現状である。

【非特許文献1】C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* 1992, 359, 710.

【非特許文献2】J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *Journal American Chemical Society*, 1992, 114, 10834.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明で解決しようとする課題は、（1）高い比表面積を有する三次元構造を持つ微結晶金属酸化物—ガラス有する複合メソポーラス粉末又は薄膜を製造すること、（2）ポーラス構造のフレームワークは、ナノサイズ微結晶金属酸化物微結晶と僅かなガラス相（ SiO_2 或いは P_2O_5 , B_2O_3 ）によって構築されていること、（3）僅かなガラス相（ SiO_2 或いは P_2O_5 , B_2O_3 ）によって金属酸化物の結晶成長が制御されること、（4）その製造プロセスが簡単化されること、（5）これらの材料を、リチウムインタカレーション電気デバイス、光触媒デバイス、太陽電池、エネルギー貯蔵デバイスの製造に使用できることである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、1) 規則的に配列したメソ細孔を有する三次元構造を備えていることを特徴とするナノサイズ微結晶酸化物—ガラス複合メソポーラス粉末又は薄膜、2) 六方（ヘキサゴナル）又は立方（キューピック）型の三次元構造を備えていることを特徴とするナノサイズ微結晶酸化物—ガラス複合メソポーラス粉末又は薄膜、3) ポーラス構造のフレームワークの中に、均一なナノサイズ微結晶酸化物を備えていることを特徴とする1又は2記載のナノサイズ微結晶酸化物—ガラス複合メソポーラス粉末又は薄膜、4) 50から400 m^2/g 範囲の高い比表面積を備えていることを特徴とする1～3のいずれかに記載のナノサイズ微結晶酸化物—ガラス複合メソポーラス粉末又は薄膜を提供する。

【0006】

本発明は、また5) プロック高分子又は界面活性化剤を鋳型とし、金属アルコキシド又は

金属の塩化物、 $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 又は $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS) の水溶液又はこれらをエターノール等のアルコールに溶かした溶液に、塩酸 (HCl) を加える工程、ソルゲル法によってガラス相の金属酸化物-無機酸化物複合メソストラクチャ構造を有する粉末を製造する工程、室温~90°Cで熟成させゲル化させる工程、これを空气中350~400°Cで加熱処理することによってプロック高分子又は界面活性化剤を除去しガラス相の金属酸化物-ガラス相複合メソポーラス粉末を製造する工程、更にこれを400~700°Cで熱処理することによってガラス相の金属酸化物を微結晶に相転移させることからなることを特徴とするナノサイズ微結晶酸化物-ガラス複合メソポーラス粉末の製造方法を提供する。

【0007】

本発明は、また5) プロック高分子又は界面活性化剤を鋳型とし、金属アルコキシド又は金属の塩化物、 $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 又は $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS) のエターノール等のアルコールに溶かした溶液に、塩酸 (HCl) を加え、pHを調整しながら加水分解を行ってゾル溶液とする工程、基板にゾル溶液を滴下し、基板を高速回転させ、溶剤を蒸発させ、ゲル化させることにより基板上にガラス相の金属酸化物-無機酸化物-プロック高分子 (又は界面活性化剤) 複合メソストラクチャ構造を有する薄膜を形成する工程、室温~90°Cで熟成させゲル化させる工程、これを空气中350~400°Cで加熱処理することによってプロック高分子又は界面活性化剤を除去しガラス相の金属酸化物-ガラス相複合メソポーラス薄膜を形成する工程、更にこれを400~700°Cで熱処理することによってガラス相の金属酸化物を微結晶に相転移させることからなることを特徴とするナノサイズ微結晶酸化物-ガラス複合メソポーラス薄膜の製造方法を提供する。

【0008】

本発明は、また6) 安定なガラス相の無機酸化物が、 SiO_2 、 P_2O_5 又は B_2O_3 であることを特徴とする5記載のナノサイズ微結晶酸化物-ガラス複合メソポーラス粉末又は薄膜の製造方法を提供する。

【0009】

本発明は、また7) 合成段階で MnO_2 、 NiO 、 Fe_2O_3 、 CuO 、 Li_2O 、 WO_3 、 SnO_2 などの異種金属酸化物を微量添加し、多元ガラス相を有するナノサイズ微結晶酸化物-無機酸化物のガラス相-異種金属酸化物 ($-\text{MnO}_2$ 、 $-\text{NiO}$ 、 $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $-\text{CuO}$ 、 $-\text{Li}_2\text{O}$ 、 $-\text{WO}_3$ 、 $-\text{SnO}_2$ など) からなることを特徴とする5又は6記載のメソポーラス粉末又は薄膜の製造方法、8) 金属アルコキシド又は金属の塩化物が、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 NbCl_5 、 LiCl 、 NiCl_2 、 FeCl_3 、 CuCl_2 、 MnCl_2 、 SnCl_4 又は WC_15 であることを特徴とする5~7のいずれかに記載のナノサイズ微結晶酸化物-ガラス複合メソポーラス粉末又は薄膜の製造方法を提供する。

【0010】

本発明は、また9) 上記5~8によって製造されたナノサイズ微結晶酸化物-ガラス複合メソポーラス粉末又は薄膜を用いることを特徴とするリチウム電池又はリチウムインタカラーション電気デバイス、光触媒デバイス、太陽電池、エネルギー貯蔵デバイスを提供する。

【発明の効果】

【0011】

本発明の三次元構造を有するナノサイズ微結晶酸化物-ガラス複合メソポーラス粉末又は薄膜の製造方法は、極めて簡便な方法であるばかりでなく、ポーラス細孔のサイズと構造を制御することが可能であり、表面積が大きく、規則正しく整列した六方 (ヘキサゴナル) 又は立方 (キュービック) 型構造を備え、ポーラス構造のフレームワークはナノサイズ微結晶金属酸化物微結晶と僅かなガラス相 (SiO_2 或いは P_2O_5) により構築され、以上によるナノサイズ微結晶酸化物-ガラス複合メソポーラス粉末又は薄膜を得ることができるという優れた特徴を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明のナノサイズ微結晶酸化物-ガラス複合メソポーラス粉末又は薄膜は比表面積が大きく、通常数十 m^2/g 以上、特に数百 m^2/g に達する比表面積を得ることができる

。これは窒素ガス吸着等温曲線で確認することができた。本発明の酸化物微結晶の平均サイズ（径）は、通常3~6ナノ（nm）程度となる。

また、後述するように、いずれの三次元構造であっても、ポーラス構造のフレームワークは、ナノサイズ微結晶金属酸化物微結晶と僅かな量のガラス相（ SiO_2 、 P_2O_5 又は B_2O_3 など）により構築することができる。

ガラス相は通常、2~10wt%程度の量とする。特に、その量に上限を設ける必要はないが、必要に応じてその量を増やし、例えば10~20wt%とすることができる。必要に応じて、さらに35wt%程度にすることもできる。

図1は、三次元構造を有するナノサイズ微結晶酸化物—ガラス複合メソポーラスの構造のイメージを示す図である。

図1に示すように、ナノサイズ微結晶酸化物—ガラス複合層は、メソポーラス構造のフレームワーク、すなわちメソポーラス構造の壁を構成しており、そのフレームワークの中で、ガラス相を介在してナノ微細結晶が整列している様子が示されている。

【実施例】

【0013】

比表面積が大きく、六方（ヘキサゴナル）又は立方（キューピック）型三次元構造を有するナノサイズ微結晶酸化物—ガラス複合メソポーラス粉末（例として、 $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 、 $\text{WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 、 $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{B}_2\text{O}_3$ ）を製造する。

鋳型としてブロック高分子（例えば： $(\text{EO})_{20}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{20}$ =Pluronic123, BASF）を使用した。

0.8~1.2gの $(\text{EO})_{20}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{20}$ を8~10gのエタノール溶液の中に入れる。水溶液を使用しても良い。次に、2.5gの $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ （他の金属酸化物としては、 $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 NbCl_5 、 LiCl 、 NiCl_2 、 FeCl_3 、 CuCl_2 、 MnCl_2 、 SnCl_4 又は WCl_5 などを使用することができる）を加え、攪拌しながら、1g 0.5Nの塩酸（ HCl ）を滴下し、さらに1gの $\text{PO}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ を加えて20時間攪拌し、室温~90°Cで五日間程度熟成させる。この熟成期間は温度との関連による。これによってゲル化させ、メソストラクチャ構造を有する TiO_2 （アモルファス相）— P_2O_5 （ガラス相）—P123を合成した。

【0014】

これらのサンプルを空気中350~400°Cで6時間程度、加熱処理することによってブロック高分子P123

= $(\text{EO})_{20}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{20}$ を除去し、フレームワークが TiO_2 （アモルファス相）— P_2O_5 （ガラス相）であるメソポーラス複合材料を合成した。

次に、更に高い温度領域400~600°Cの温度で、2時間程度加熱処理することによって、アモルファス相の TiO_2 を成核し、クラスタの TiO_2 から微結晶 TiO_2 に成長させながら、ナノオーダーで複合化させる。

高い温度領域でも安定なガラス相である P_2O_5 を使用することによって、微結晶 TiO_2 がフレームワークを壊すほど大きな微粒子 TiO_2 に成長させることなく、3~6nmオーダーの均一な TiO_2 がフレームワークに留まることによって、均一なサイズを有するナノサイズ微結晶 TiO_2 —ガラス P_2O_5 複合メソポーラス粉末が得られた。

上記 $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ と同様の方法を用いて、 $\text{ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 、 $\text{WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 、 $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{B}_2\text{O}_3$ などの三次元構造を有するナノサイズ微結晶酸化物—ガラス複合メソポーラス粉末を得ることができた。

【0015】

（ナノサイズ微結晶 TiO_2 —ガラス P_2O_5 複合メソポーラス粉末の構造の制御因子と性質）

ナノサイズ微結晶 TiO_2 —ガラス P_2O_5 複合メソポーラス粉末のキャラクタリゼーションは、X線回折、透過電子顕微鏡と窒素ガス吸着等温曲線を用いて行った。

加熱処理（焼結する）前後及び複数の異なる温度で再熱処理したナノサイズ微結晶 TiO_2 —ガラス P_2O_5 複合メソポーラス粉末のX線回折（図2（a））と高角度X線回折（

図2 (b) から、450°C-650°Cまでの再熱処理下のサンプルが、三次元構造を有するナノサイズ微結晶酸化物-ガラス複合メソポーラスであること確認できた。

【0016】

複数の異なる温度で再熱処理した微量な異種金属酸化物 (MnO_2 , NiO , Fe_2O_3 , CuO , Li_2O , WO_3 , SnO_2 など) を添加したナノサイズ微結晶 TiO_2 -ガラス P_2O_5 - MnO_2 (- NiO , Fe_2O_3 , CuO , Li_2O , WO_3 , SnO_2 など) 複合メソポーラス粉末の小角度X線回折(図2 (c))と高角度X線回折(図2 (d))から、450°C-650°Cまでの再熱処理下サンプルが、三次元構造を有するナノサイズ微結晶酸化物-多元ガラス複合メソポーラスであること確認できた。

【0017】

また、同様に400°Cで6時間ぐらい加熱処理してプロック高分子P123を除去した TiO_2 (アモルファス相) - P_2O_5 (ガラス相) であるメソポーラス複合材料の透過電子顕微鏡の写真を図3 (a) に示す。これは六方晶(ヘキサゴナル)の構造を示した。

500°Cで2時間程度加熱処理したナノサイズ微結晶 TiO_2 -ガラス P_2O_5 複合メソポーラス粉末の透過電子顕微鏡の写真を図3 (b) に示す。これも同様に六方晶(ヘキサゴナル)の構造を示した。

ポーラス構造のフレームワークはナノサイズ TiO_2 微結晶と僅かなガラス相 (P_2O_5) により構築されていることが透過電子顕微鏡の写真(図3 (c) と図3 (d))で確認された。

【0018】

更に、ポーラス構造のフレームワークはナノサイズ TiO_2 微結晶と微量な異種金属酸化物 MnO_2 を添加したガラス相 (P_2O_5 - MnO_2) による構築されていることが透過電子顕微鏡写真(図3 (e) と図3 (f))で確認された。

【0019】

窒素ガス吸着等温曲線により、BETプロットによって確認した結果、450°Cで再熱処理したナノサイズ微結晶 TiO_2 -ガラス P_2O_5 複合メソポーラス粉末比表面積は約 $290m^2/g$ であった。窒素ガス吸着等温曲線と細孔のサイズ(半径)を図4に示す。本発明においては、 50 から $400m^2/g$ 範囲の高い比表面積を得ることができる。

【0020】

ガラス相が変わって、ナノサイズ微結晶 TiO_2 -ガラス SiO_2 複合メソポーラス粉末の小角度X線回折と高角度X線回折結果を図5 (a) に、透過電子顕微鏡の写真を図5 (b) に示した。

微結晶相の金属酸化物が変わって、ナノサイズ微結晶 ZrO_2 -ガラス P_2O_5 複合メソポーラス粉末の小角度X線回折と高角度X線回折結果を図5 (c) に、透過電子顕微鏡の写真を図5 (d) に示した。

【産業上の利用可能性】

【0021】

本発明は、三次元構造を有するナノサイズ微結晶酸化物-ガラス複合メソポーラスの製造方法は極めて簡便な方法であるばかりでなく、ポーラス構造のフレームワークはナノサイズ微結晶と僅かなガラス相により構築されているという特徴を有する。

この特性に基づき、リチウムインタカレーション電気デバイス、光触媒デバイス、太陽電池、エネルギー貯蔵デバイス技術に適用できる。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】三次元構造を有するナノサイズ微結晶酸化物-ガラス複合メソポーラスの構造のイメージを示す図である。

【図2 (a)】加熱処理する前後及び複数の異なる温度で再熱処理したナノサイズ微結晶 TiO_2 -ガラス P_2O_5 複合メソポーラス粉末の小角度X線回折結果を示す図である。

【図2 (b)】加熱処理する前後及び複数の異なる温度で再熱処理したナノサイズ微結晶 TiO_2 -ガラス P_2O_5 複合メソポーラス粉末の高角度X線回折結果を示す図である

【図2 (c)】ナノサイズ微結晶TiO₂－ガラスP₂O₅－MnO₂ (－NiO, Fe2O₃, CuO, Li₂O, WO₃, SnO₂など) 複合メソポーラス粉末の小角度X線回折結果を示す図である。

【図2 (d)】ナノサイズ微結晶TiO₂－ガラスP₂O₅－MnO₂ (－NiO, Fe2O₃, CuO, Li₂O, WO₃, SnO₂など) 複合メソポーラス粉末の高角度X線回折結果を示す図である。

【図3 (a)】400°Cで6時間程度加熱処理してプロック高分子P123を除去したTiO₂ (アモルファス相) -P₂O₅ (ガラス相) であるメソポーラス複合材料の透過電子顕微鏡写真である。

【図3 (b)】500°Cで2時間程度加熱処理したナノサイズ微結晶TiO₂－ガラスP₂O₅複合メソポーラス粉末の透過電子顕微鏡写真である。

【図3 (c)】ナノサイズTiO₂微結晶と僅かガラス相 (P₂O₅) による構築されているフレームワークの透過電子顕微鏡写真である。

【図3 (d)】フレームワークの中のナノサイズTiO₂微結晶とガラス相 (P₂O₅) の透過電子顕微鏡写真である。

【図3 (e)】500°Cで熱処理したナノサイズTiO₂微結晶とガラス相 (P₂O₅－MnO₂) 複合メソポーラス粉末の透過電子顕微鏡写真である。

【図3 (f)】フレームワークの中のナノサイズTiO₂微結晶とガラス相 (P₂O₅－MnO₂) の透過電子顕微鏡写真である。

【図4】ナノサイズ微結晶TiO₂－ガラスP₂O₅複合メソポーラス粉末窒素ガス吸着等温曲線と細孔サイズ分布を示す図である。

【図5 (a)】ナノサイズ微結晶TiO₂－ガラスSiO₂複合メソポーラス粉末の小角度X線回折と高角度X線回折結果を示す図である。

【図5 (b)】ナノサイズ微結晶TiO₂－ガラスSiO₂複合メソポーラス粉末の透過電子顕微鏡写真である。

【図5 (c)】ナノサイズ微結晶ZrO₂－ガラスP₂O₅複合メソポーラス粉末の小角度X線回折と高角度X線回折結果を示す図である。

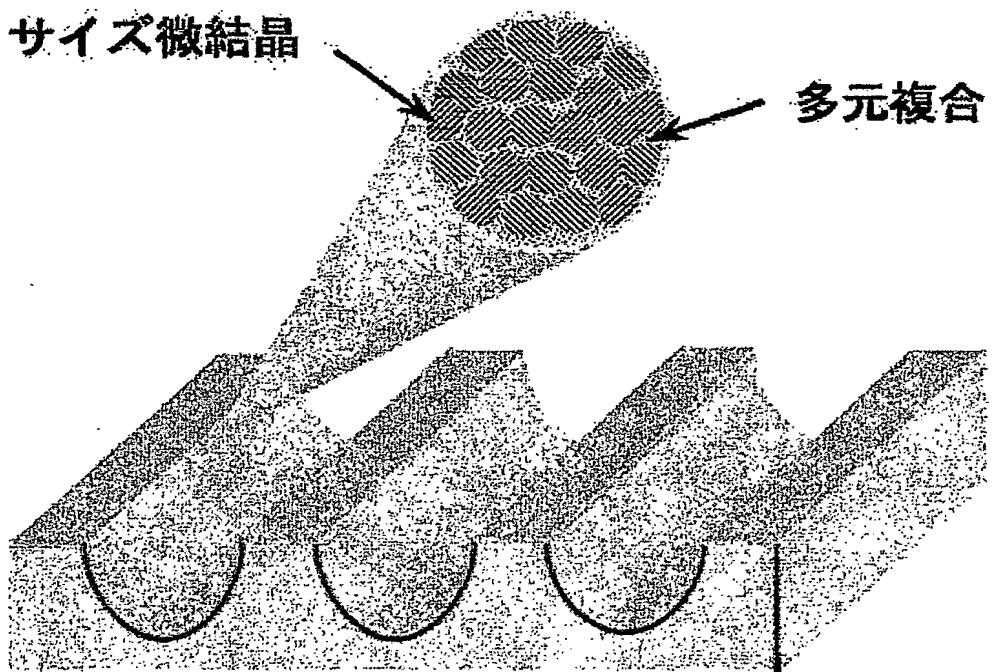
【図5 (d)】ナノサイズ微結晶ZrO₂－ガラスP₂O₅複合メソポーラス粉末の透過電子顕微鏡写真である。

【書類名】図面

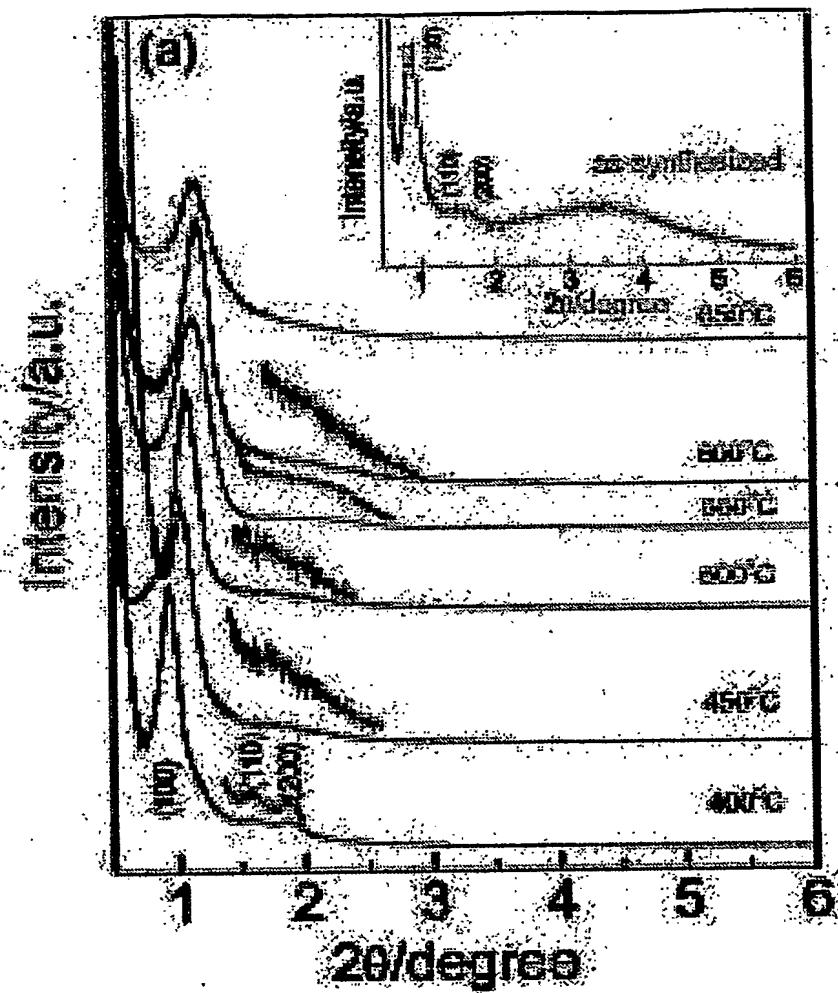
【図1】

ナノサイズ微結晶

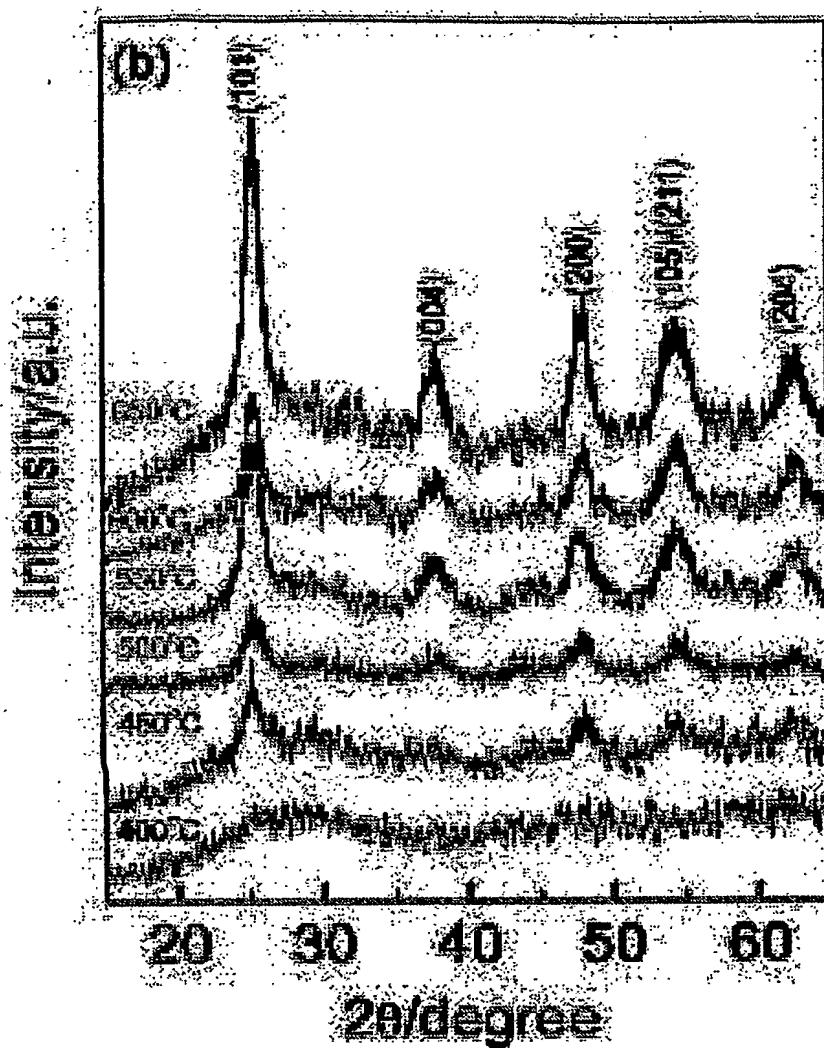
多元複合ガラス相



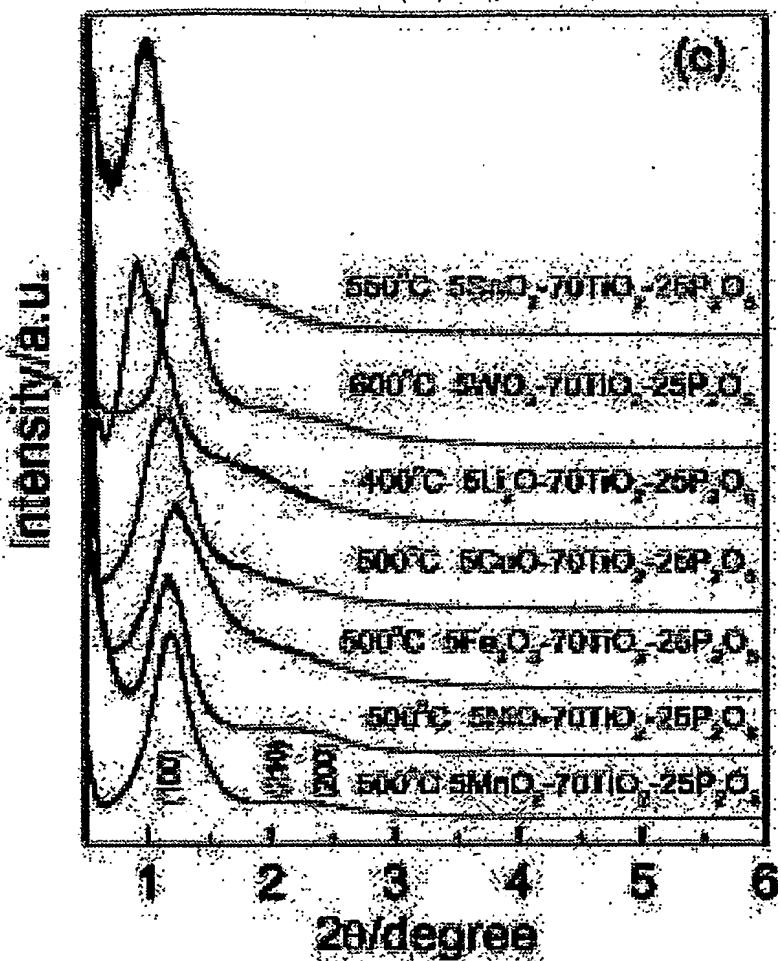
【図2 (a)】



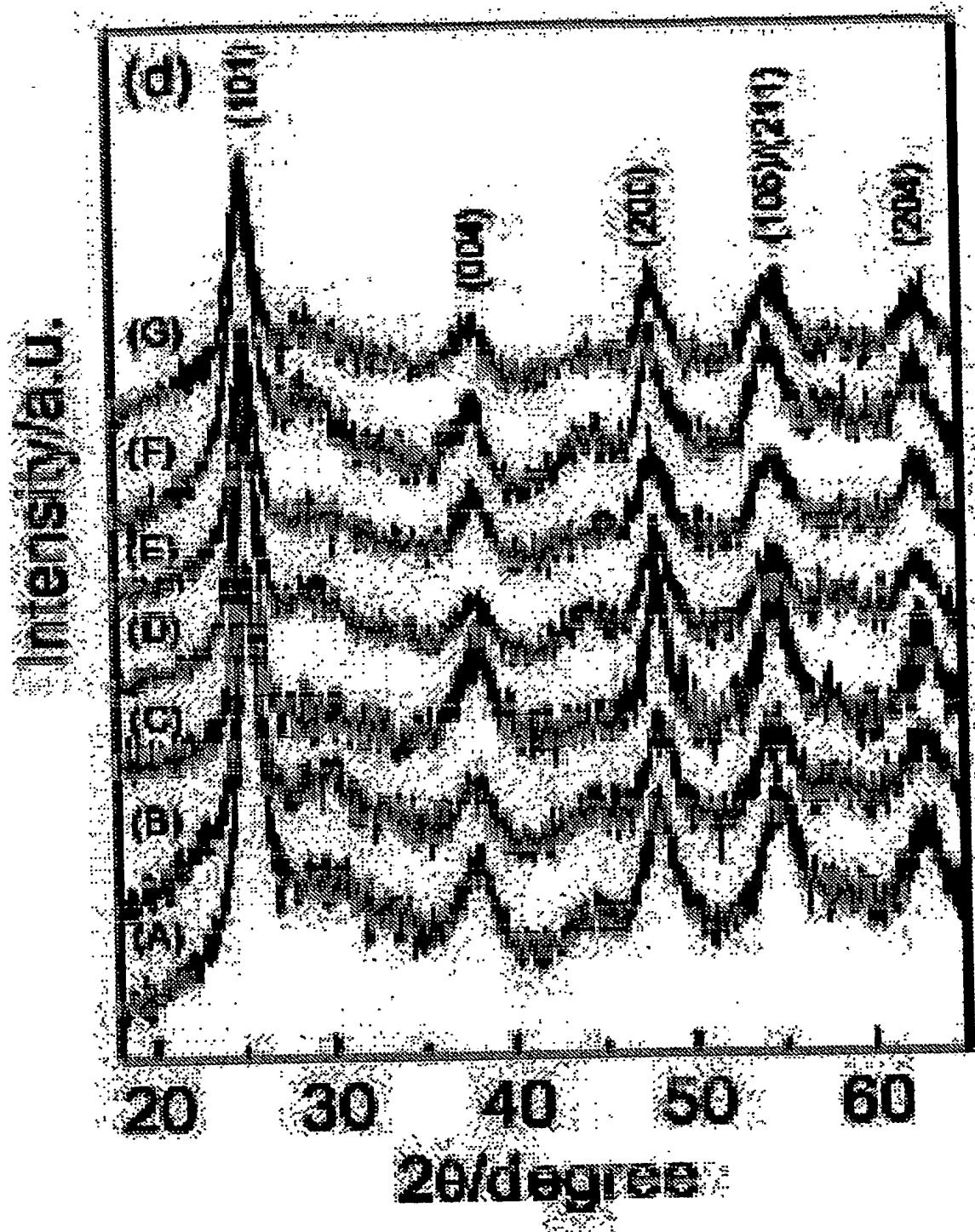
【図2 (b)】



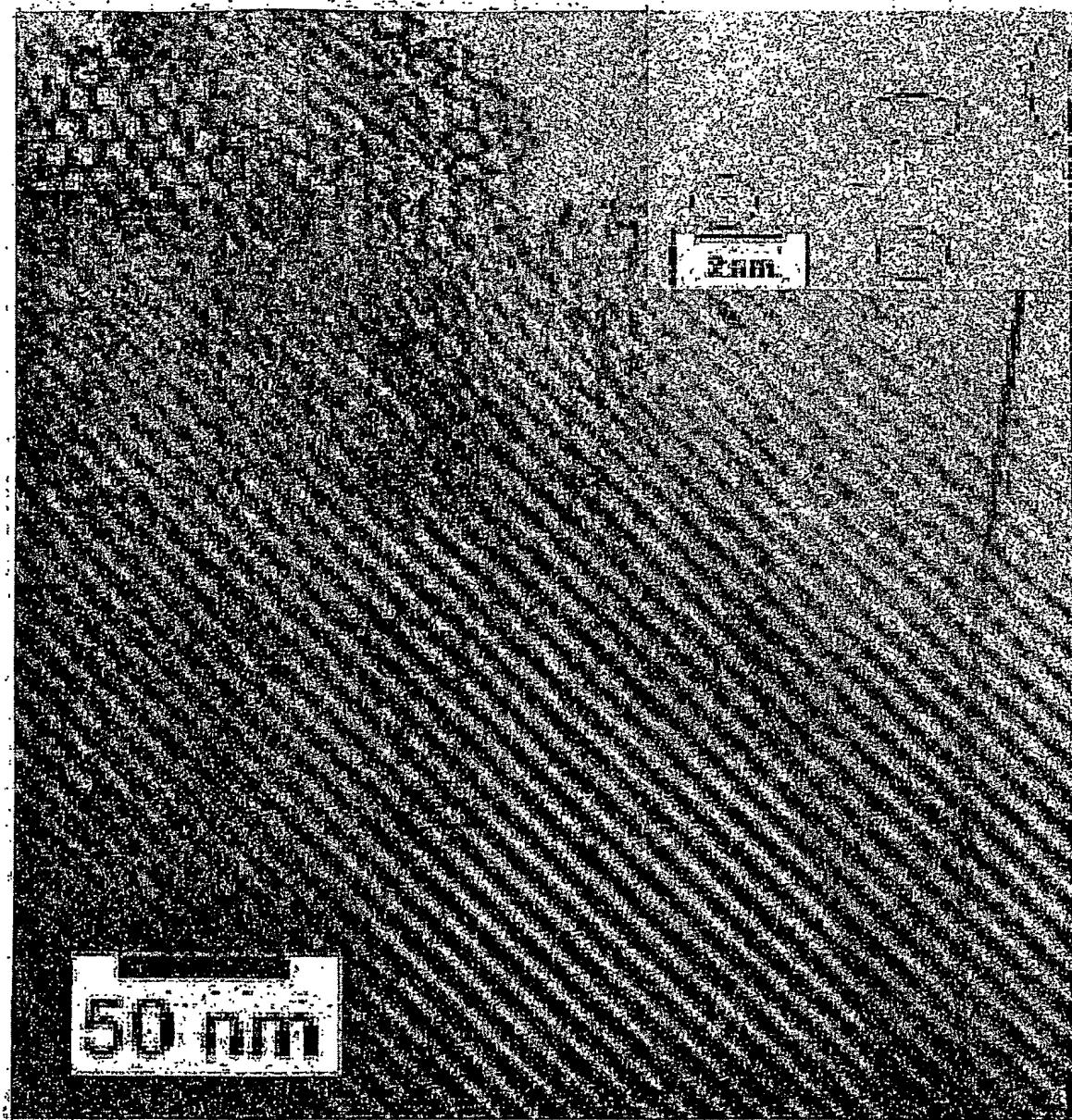
【図2 (c)】



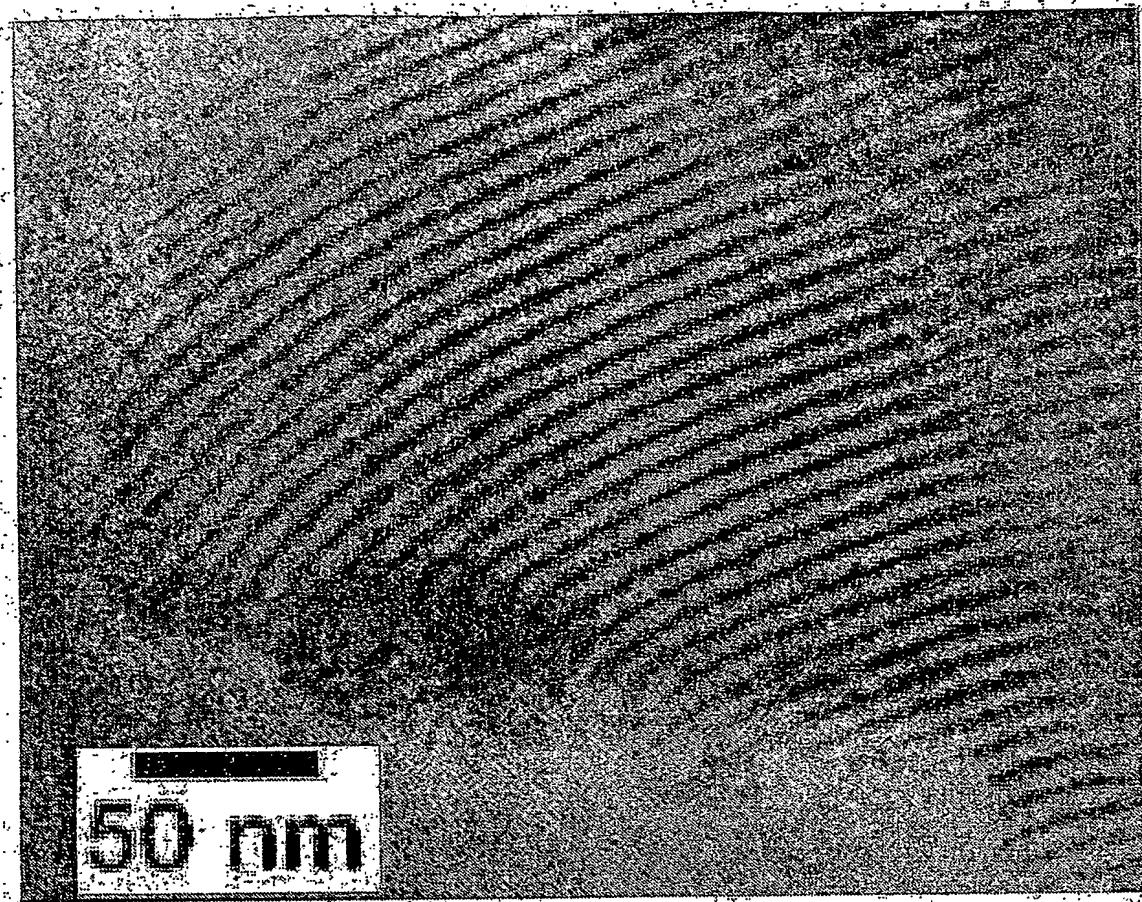
【図2 (d)】



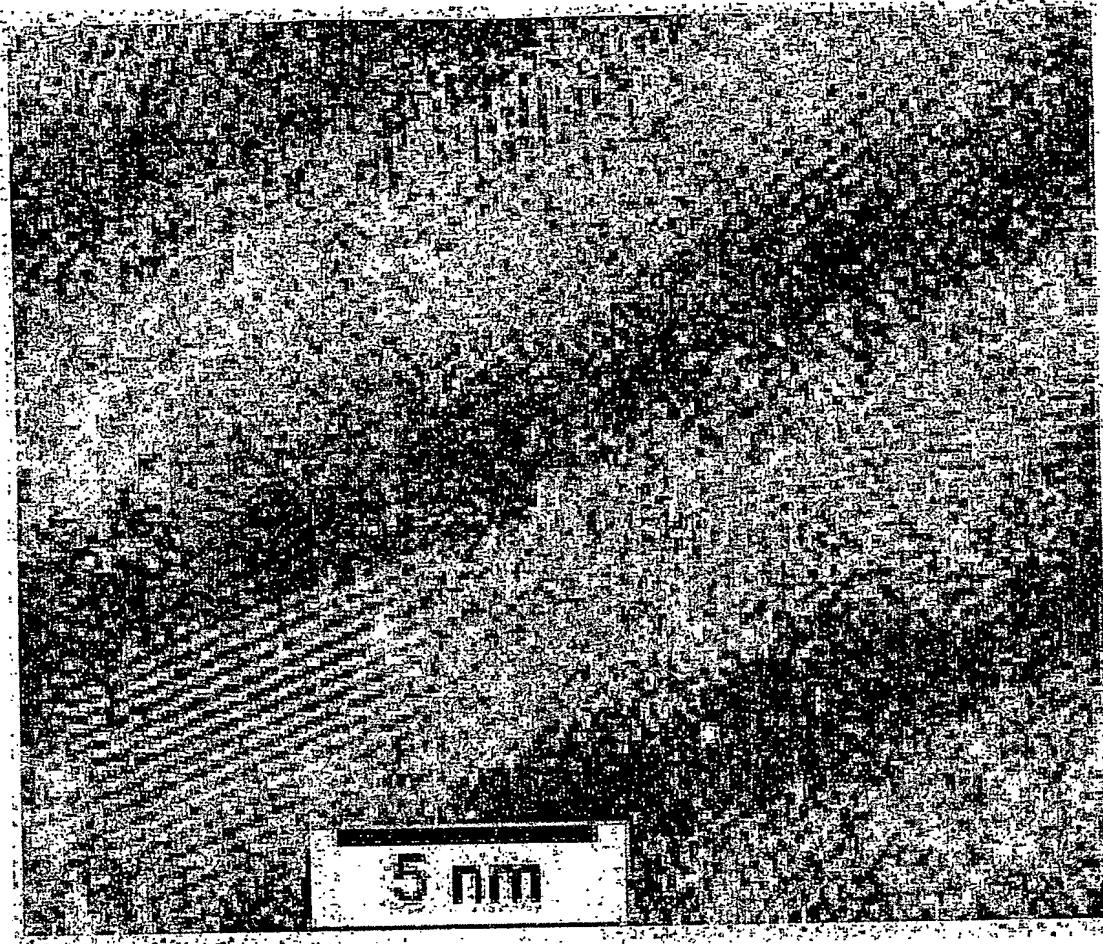
【図3 (a)】



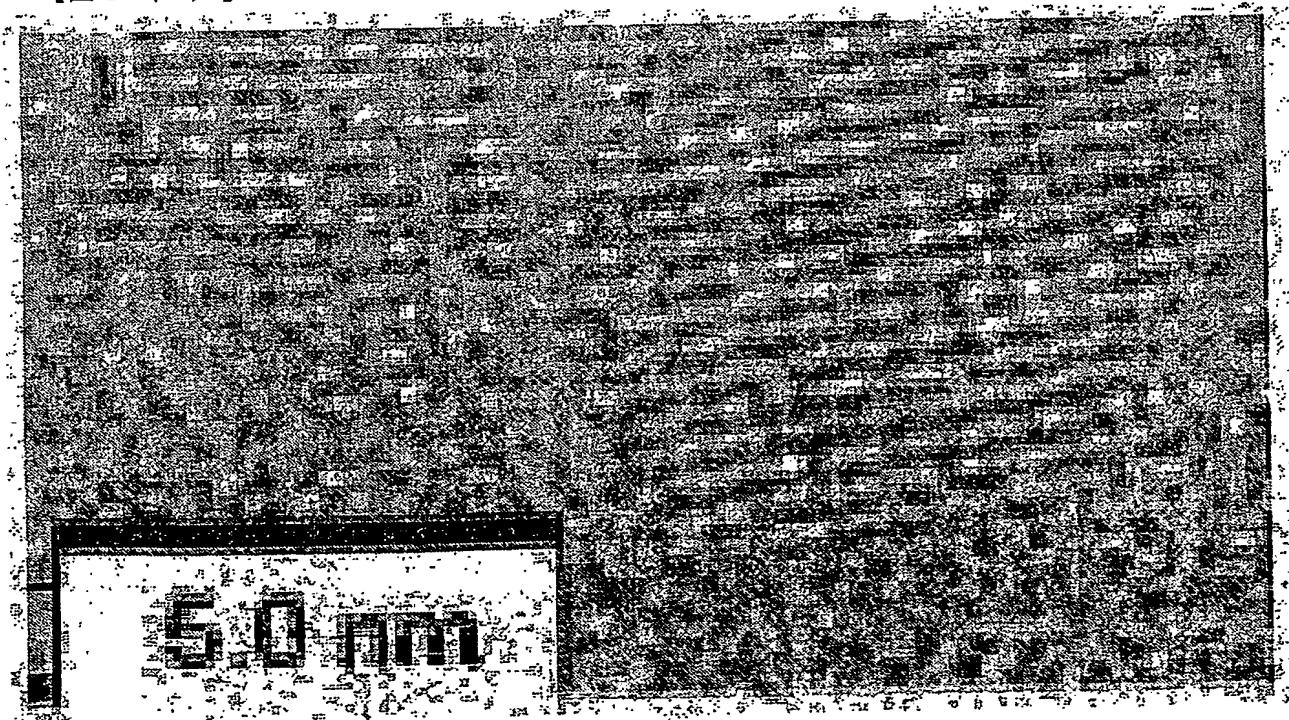
【図3 (b)】



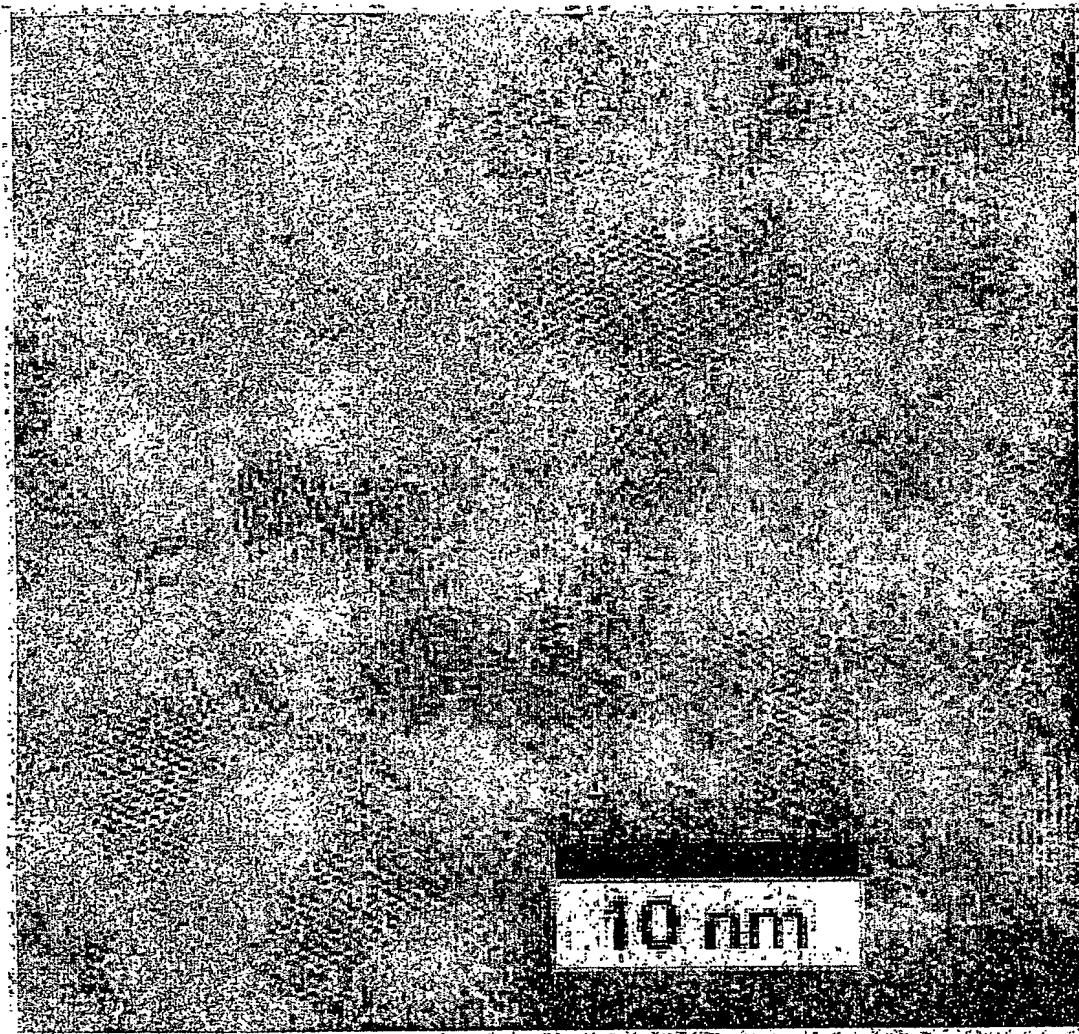
【図3 (c)】



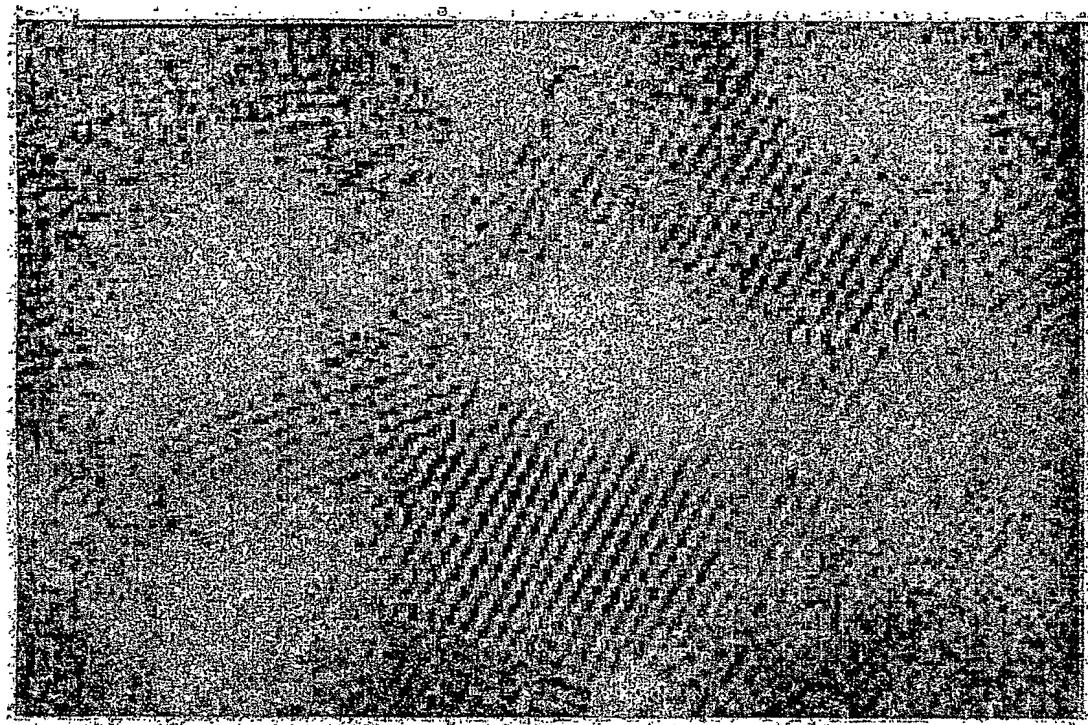
【図3 (d)】



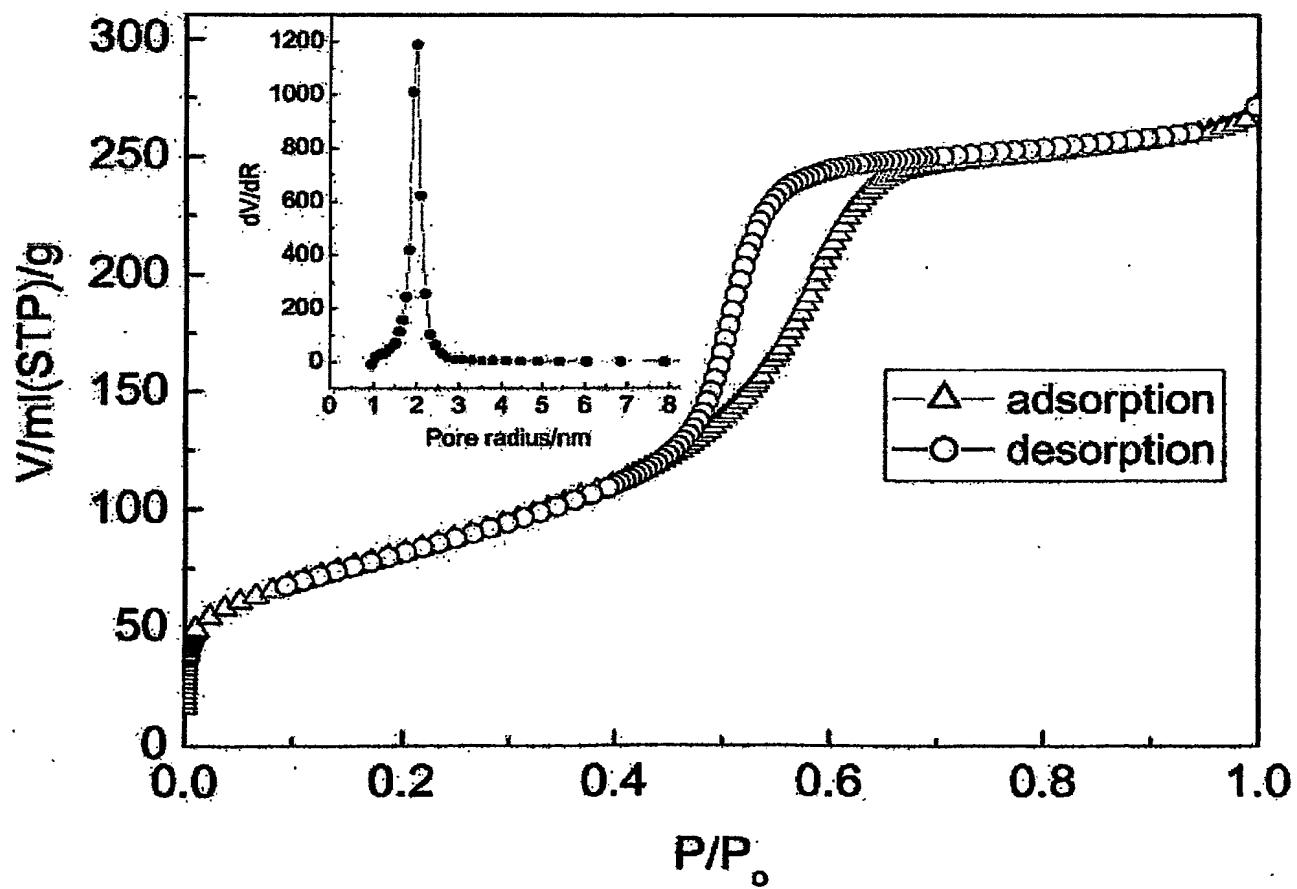
【図3 (e)】



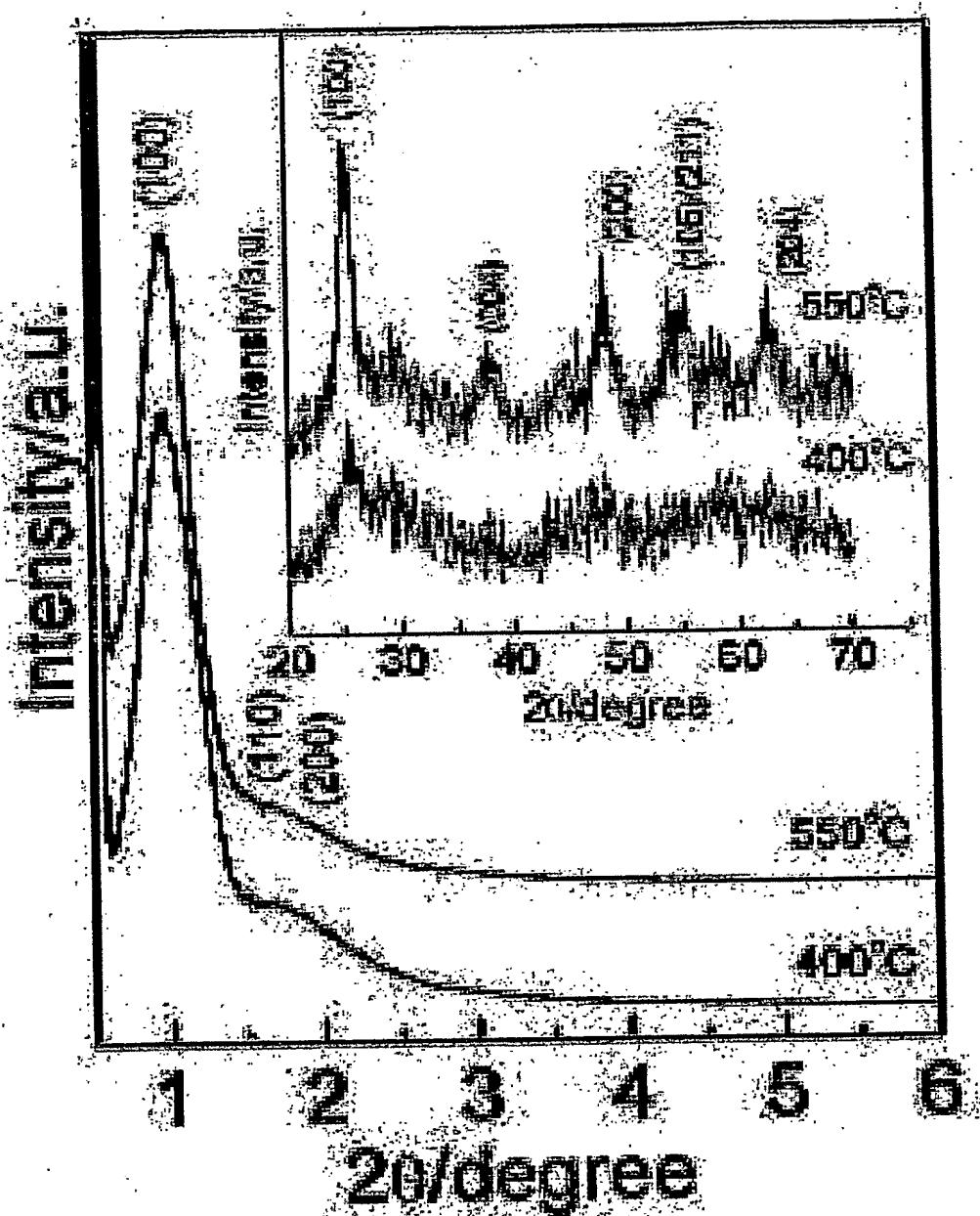
【図3 (f)】



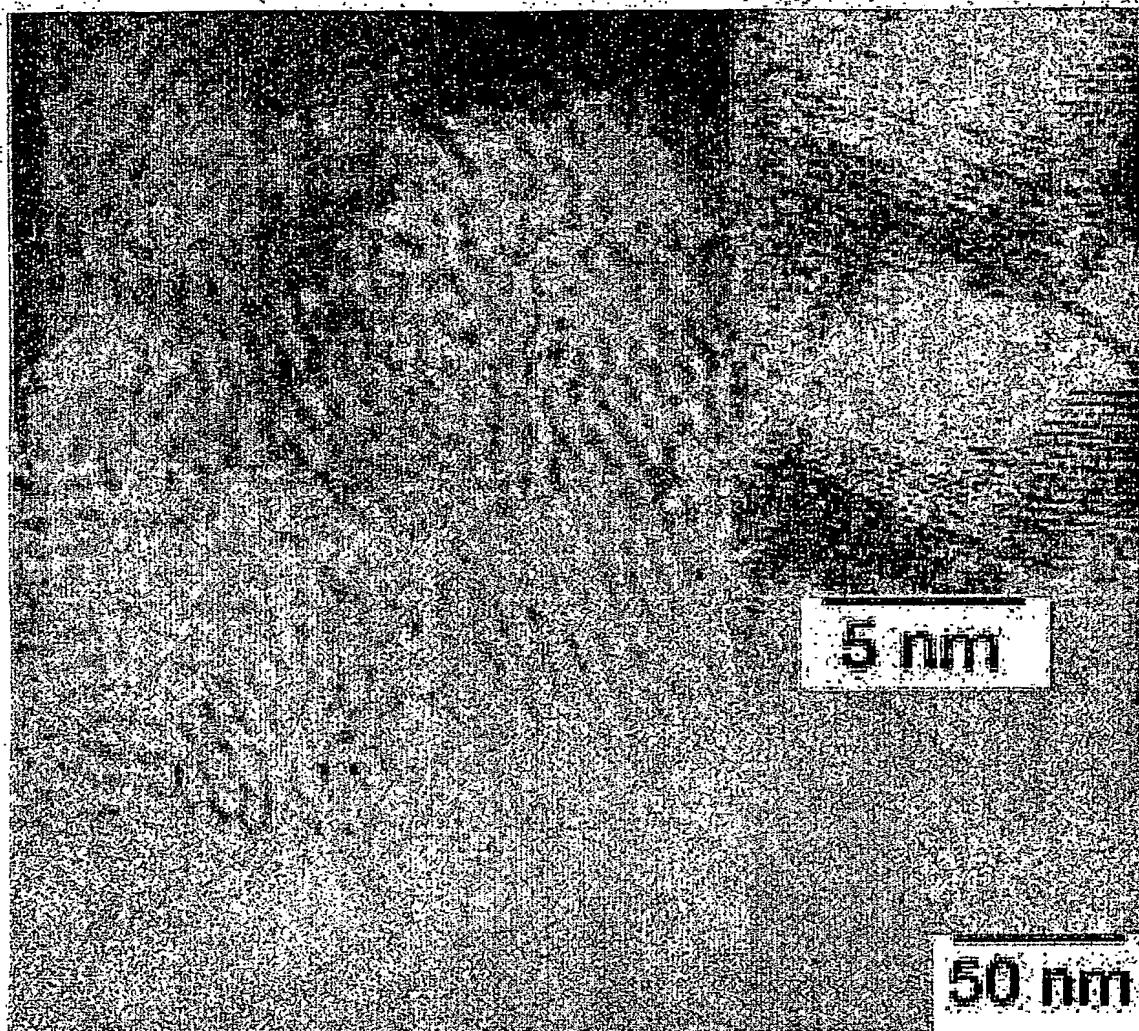
【図4】



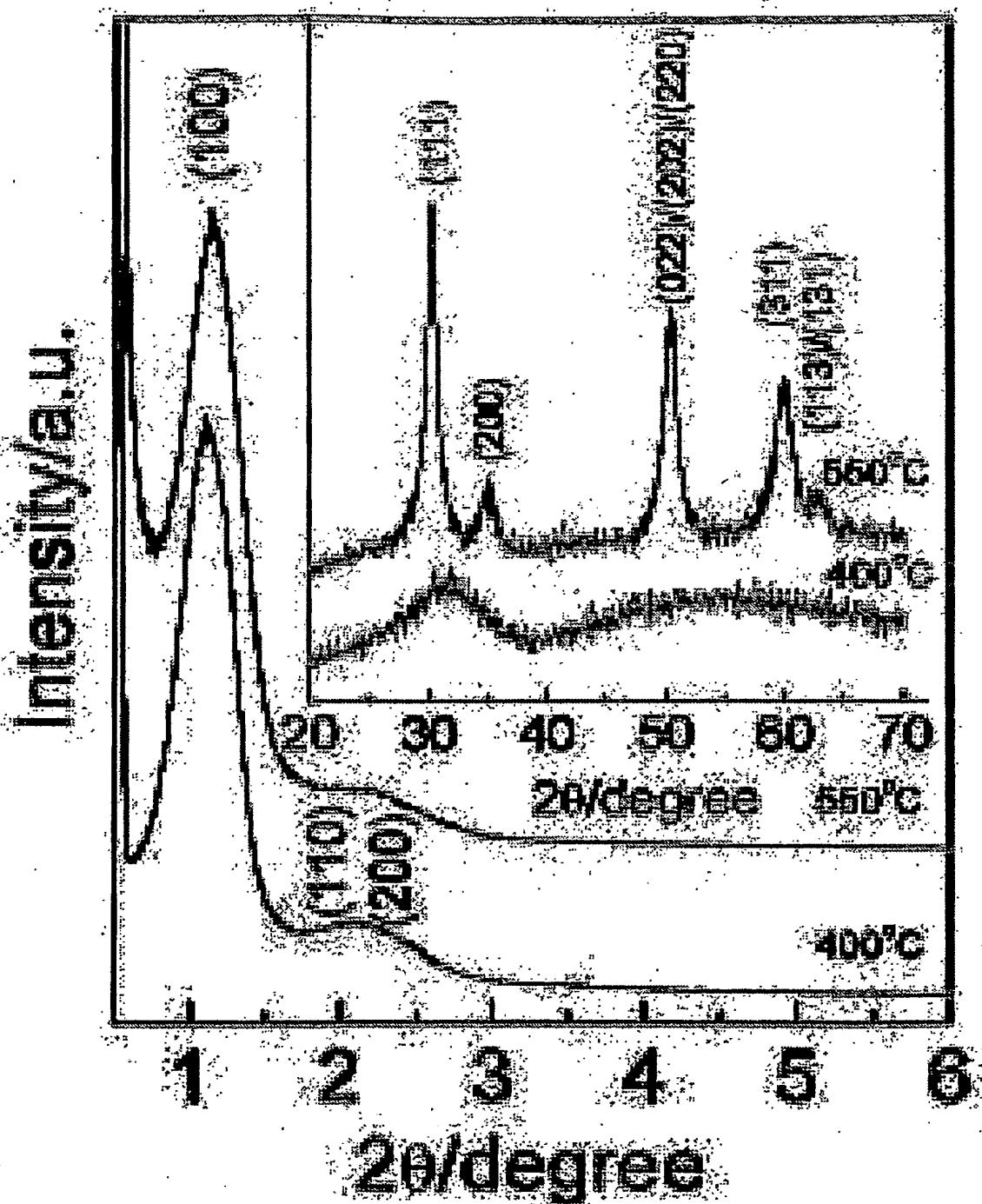
【図5 (a)】



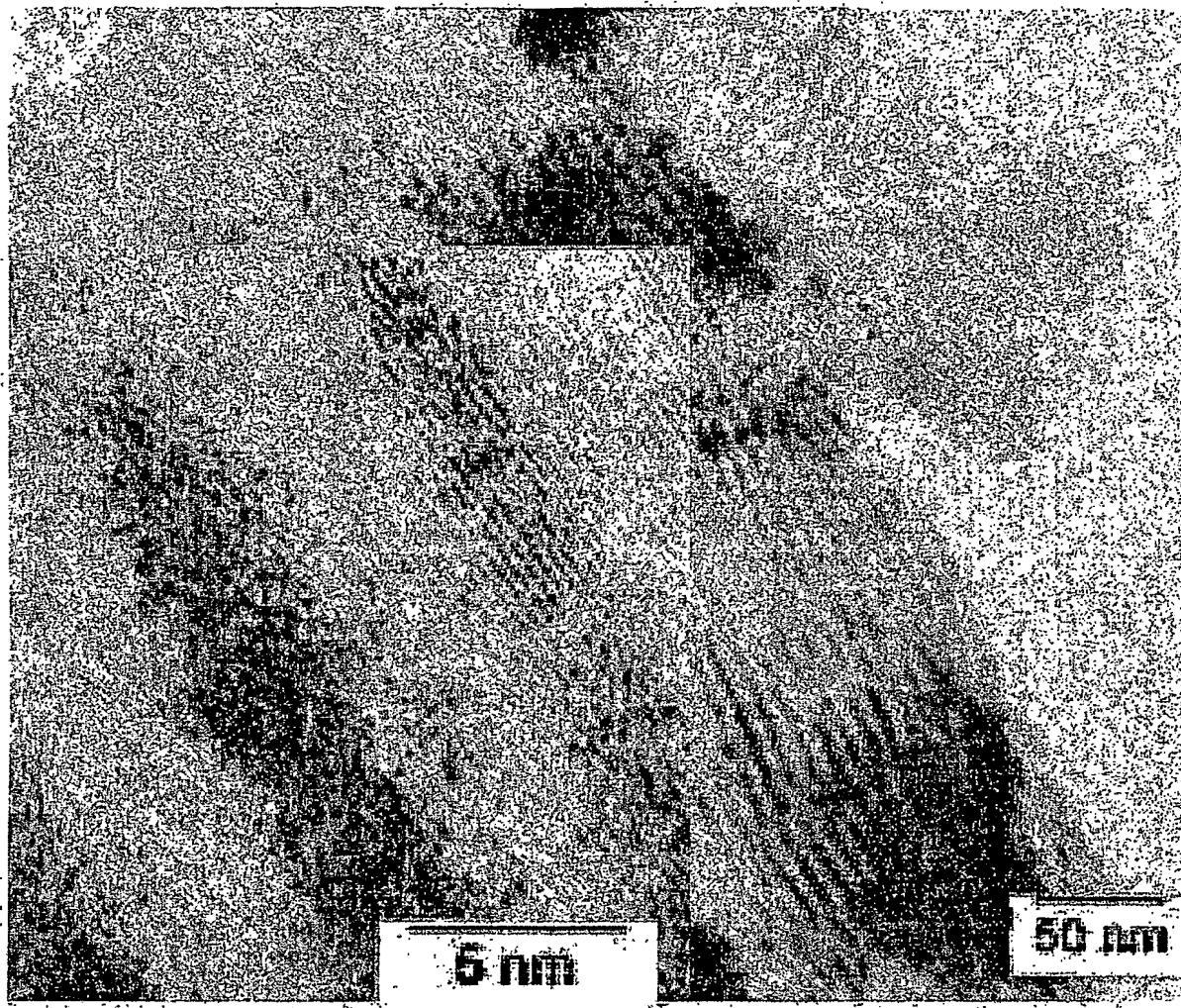
【図5 (b)】



【図5 (c)】



【図5 (d)】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 (1) 高い比表面積を有する三次元構造を持つ微結晶金属酸化物－ガラス有する複合メソポーラス粉末又は薄膜を製造すること、(2) ポーラス構造のフレームワークは、ナノサイズ微結晶金属酸化物微結晶と僅かなガラス相 (SiO₂或いはP2O₅, B₂O₃) によって構築されていること、(3) 僅かなガラス相 (SiO₂或いはP2O₅, B₂O₃) によって金属酸化物の結晶成長が制御されること、(4) 製造プロセスが簡単化されること、(5) リチウムインタカレーション電気デバイス、光触媒デバイス、太陽電池、エネルギー貯蔵デバイスの製造に使用できること。

【解決手段】 規則的に配列したメソ細孔を有する三次元構造を備えていることを特徴とするナノサイズ微結晶酸化物－ガラス複合メソポーラス粉末又は薄膜。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-386694
受付番号	50301895922
書類名	特許願
担当官	神田 美恵 7397
作成日	平成15年11月18日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年11月17日
-------	-------------

特願 2003-386694

出願人履歴情報

識別番号 [301021533]

1. 変更年月日 2001年 4月 2日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都千代田区霞が関 1-3-1
氏名 独立行政法人産業技術総合研究所

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/016981

International filing date: 16 November 2004 (16.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-386694
Filing date: 17 November 2003 (17.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse